



TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

PCT

RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL SUR LA BREVETABILITÉ (chapitre II du Traité de coopération en matière de brevets)

REC'D 13 June 2005

Référence du dossier du déposant ou du mandataire	POUR SUITE À DONNER		voir l'annexe PCT/PEA/409
Demande Internationale No. PCT/FR2004/050025	Date du dépôt international (jour/mois/année) 22.01.2004	Date de priorité (jour/mois/année) 23.01.2003	
Classification Internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08J5/22, C08L101/12, H01M8/10			
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE et al			
<p>1. Le présent rapport est le rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international en vertu de l'article 35 et transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p>3. Ce rapport est accompagné d'ANNEXES, qui comprennent :</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> un total de (envoyées au déposant et au Bureau international) 8 feuilles, définies comme suit :</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> les feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou des feuilles contenant des rectifications autorisées par la présente administration (voir la règle 70.16 et l'instruction administrative 607).</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> des feuilles qui remplacent des feuilles précédentes, mais dont la présente administration considère qu'elles contiennent une modification qui va au-delà de l'exposé de l'invention qui figure dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée, comme il est indiqué au point 4 du cadre n° I et dans le cadre supplémentaire.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (envoyées au Bureau international seulement) un total de (préciser le type et le nombre de support(s) électronique(s)) , qui contiennent un listing de la ou des séquences ou un ou des tableaux y relatifs, déposés sous forme déchiffrable par ordinateur seulement, comme il est indiqué dans le cadre supplémentaire relatif au listing de la ou des séquences (voir l'instruction administrative 802).</p>			
<p>4. Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Cadre n° I Base de l'opinion</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° II Priorité</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Cadre n° V Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° VI Certains documents cités</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° VII Irrégularités dans la demande internationale</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° VIII Observations relatives à la demande internationale</p>			
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 18.11.2004 19.11.2004		Date d'achèvement du présent rapport 02.05.2005	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523658 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Fonctionnaire autorisé Otegui Rebollo, J N° de téléphone +49 89 2399-8670 	

RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL SUR LA BREVETABILITÉ

Demande internationale n°
PCT/FR2004/050025

Case No. I Base du rapport

1. En ce qui concerne la **langue**, le présent rapport est établi sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.
- ☐ Le présent rapport est établi sur la base de traductions réalisées à partir de la langue d'origine dans la langue suivante, qui est la langue d'une traduction remise aux fins de :
- ☐ la recherche internationale (selon les règles 12.3 et 23.1.b))
 - ☐ la publication de la demande internationale (selon la règle 12.4)
 - ☐ l'examen préliminaire international (selon la règle 55.2 ou 55.3)
2. En ce qui concerne les **éléments*** de la demande internationale, le présent rapport est établi sur la base des éléments suivants *(les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport.)* :

Description, Pages

1-45 version publiée

Revendications, No.

1-30 reçue(s) le 25.03.2005 avec lettre du 25.03.2005

Dessins, Feuilles

1/5-5/5 version publiée

- ☐ En ce qui concerne un listage de la ou des séquences ou un ou des tableaux y relatifs, voir le cadre supplémentaire relatif au listage de la ou des séquences.
3. ☐ Les modifications ont entraîné l'annulation :
- ☐ de la description, pages
 - ☐ des revendications, nos
 - ☐ des dessins, feuilles/fig.
 - ☐ du listage de la ou des séquences *(préciser)* :
 - ☐ d'un ou de tous les tableaux relatifs au listage de la ou des séquences *(préciser)* :
4. ☒ Le présent rapport a été établi abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué dans le cadre supplémentaire (règle 70.2.c)).
- ☐ de la description, pages
 - ☒ des revendications, nos 1
 - ☐ des dessins, feuilles/fig.
 - ☐ du listage de la ou des séquences *(préciser)* :
 - ☐ d'un ou de tous les tableaux relatifs au listage de la ou des séquences *(préciser)* :

* Si le cas visé au point 4 s'applique, certaines ou toutes ces feuilles peuvent être revêtues de la mention "remplacé".

**RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL
SUR LA BREVETABILITÉ**

Demande internationale n°
PCT/FR2004/050025

Cadre n° V Déclaration motivée selon l'article 35.2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

- | | | | |
|--|------|----------------|------|
| 1. Déclaration | | | |
| Nouveauté | Oui: | Revendications | |
| | Non: | Revendications | 1-30 |
| Activité Inventive | Oui: | Revendications | |
| | Non: | Revendications | 1-30 |
| Possibilité d'application industrielle | Oui: | Revendications | 1-30 |
| | Non: | Revendications | |

2. Citations et explications (règle 70.7) :

voir feuille séparée

Concernant le point I

Base de l'opinion

La modification introduite avec la lettre du 25 mars 2005 conduit à étendre l'objet de la demande au-delà du contenu de la demande telle qu'elle a été déposée. Elle va/vont par conséquent à l'encontre des dispositions de l'article 34(2) b) PCT. La modification concernée est la suivante:

L'introduction dans la revendication 1 de la demande de la caractéristique "ladite phase organique ne participant à créer le réseau mésoporeux structuré de la phase minérale", c'est-à-dire à participer dans la création de la structure du réseau mésoporeux. On peut considérer que la phase organique participe à créer la structure du réseau mésoporeux, mais pas à la création de ses pores. Le passage cité comme base pour cette modification (page 14, lignes 8 à 10 de la demande telle que publiée) divulgue que "ce polymère ne doit pas essentiellement jouer le rôle d'agent texturant capable de générer une mésoporosité." C'est à dire qu'il n'est pas un agent porogène.

Concernant le point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il faut noter que la formulation de la revendication 1 de la demande est ouverte (voir "comprenant"), c'est-à-dire que la portée de l'objet revendiqué n'est pas limitée aux seules caractéristiques énoncées dans la revendication. C'est-à-dire l'objet revendiqué n'exclut pas une phase poreuse organique ou d'autres phases simples ou hybrides. De plus, il n'y a pas de différence claire entre un composant qui n'est pas essentiellement présent et le même composant qui est partiellement présent. En outre, une caractéristique qualifiée comme non essentielle peut être interprétée comme simplement facultative. On note aussi que la demande ne donne pas une définition précise de la caractéristique "mésoporeux" (voir page 5, lignes 11 à 15).

Il est fait référence aux documents suivants:

D1 : WO 02/05370 A (BAUER BERND ;FUMA TECH GMBH (DE); JONES DEBORAH

**RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL
SUR LA BREVETABILITÉ
(FEUILLE SÉPARÉE)**

Demande internationale n°

PCT/FR2004/050025

(FR); ROZIERE JACQ) 17 janvier 2002 (2002-01-17)

D2 : WO 92/06775 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 30 avril 1992 (1992-04-30)

1. L'objet des revendications 1 à 30 de la demande ne semble pas être nouveau (article 33(2) PCT) par rapport aux matériaux hybrides organiques-inorganiques, éventuellement sous forme de membranes, leur emploi dans des piles à combustible, et leurs procédés de préparation divulgués dans les documents D1 et D2.

Le document D1 décrit de membranes poreuses qui ont une matrice polymère dans laquelle est interpenetrée (ou intercalée) d'une phase poreuse à base de silice (voir par exemple page 3, lignes 1 à 3, page 7, lignes 15 à 22, page 23, lignes 11 à 22 et figure 26).

Le document D2 décrit de membranes poreuses bicouches comportant une phase organique support et une phase inorganique mésoporeuse (voir revendications et exemples. D2 indique clairement que la porosité est ouverte (voir par exemple page 6, lignes 9 à 12). Il faut aussi noter qu'une couche ou film est normalement considéré comme un matériau structuré.

Druckexemplar

REVENDECATIONS

1. Matériau hybride organique-inorganique
comprenant deux phases :

- une première phase minérale comprenant un
5 réseau mésoporeux structuré à porosité ouverte ; et
- une deuxième phase organique comprenant un
polymère organique, ladite phase organique ne
participant pas à créer le réseau mésoporeux structuré
de la phase minérale et n'étant essentiellement pas
10 présente à l'intérieur des pores du réseau mésoporeux
structuré de la phase minérale.

2. Matériau selon la revendication 1,
comprenant en outre une troisième phase, à l'intérieur
des pores, constituée par au moins un agent tensioactif.

15 3. Matériau selon la revendication 1, dans
lequel la phase minérale et la phase organique sont
continues et entremêlées.

4. Matériau selon la revendication 1, dans
lequel la phase minérale est discontinue et dispersée
20 dans la phase organique qui est continue.

5. Matériau selon l'une quelconque des
revendications précédentes, dans lequel la phase
minérale présente des fonctions conductrices et/ou
hydrophiles sur les surfaces de ses pores.

25 6. Matériau selon l'une quelconque des
revendications précédentes, dans lequel la phase
organique présente des fonctions conductrices et/ou
hydrophiles.

7. Matériau selon l'une quelconque des
30 revendications 5 à 6, dans lequel la troisième phase

B 14261.3/PA

47

constituée par au moins un agent tensioactif présente des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

8. Matériau selon la revendication 5 ou 6, dans lequel lesdites fonctions conductrices sont choisies parmi les groupes échangeurs de cations.

9. Matériau selon la revendication 8, dans lequel lesdits groupes échangeurs de cations sont choisis parmi les groupes suivants : SO_3M ; $-\text{PO}_3\text{M}_2$; $-\text{COOM}$; et $\text{B}(\text{OM})_2$; où M représente l'hydrogène, un cation métallique monovalent, ou NR^1 , où chaque R^1 représente indépendamment un hydrogène, un radical alkyle ou un radical aryle.

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel lesdites fonctions conductrices sont choisies parmi les groupes échangeurs d'anions.

11. Matériau selon la revendication 10, dans lequel lesdits groupes échangeurs d'anions sont choisis parmi les groupes suivants : pyridyle, imidazolyle, pyrazolyle ; triazolyle ; les radicaux de formule $-\text{NR}^2\text{X}$, où X représente un anion comme par exemple F, Cl, Br, I, NO_3 , SO_4H ou OR, R étant un radical alkyle ou un radical aryle, et où chaque R^2 représente indépendamment un hydrogène, un radical alkyle, ou un radical aryle ; et les radicaux basiques aromatiques ou non aromatiques contenant au moins un radical choisi parmi les radicaux imidazole, vinylimidazole, pyrroazole, oxazole, carbazole, indole, isoindole, dihydrooxazole, isooxazole, thiazole, benzothiazole, isothiazole, benzoimidazole, indazole, 4,5-dihydropyrazole, 1,2,3-oxadiazole, furazane, 1,2,3-thiadiazole,

B 14261.3/PA

48

1,2,4-thiadiazole, 1,2,3-benzotriazole, 1,2,4-triazole, tetrazole, pyrrole, aniline, pyrrolidine, et pyrrazole.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la phase
5 minérale est constituée par au moins un oxyde choisi parmi les oxydes de métaux, les oxydes de métalloïdes et les oxydes mixtes de ceux-ci.

13. Matériau selon la revendication 12, dans lequel ledit oxyde est choisi parmi les oxydes de
10 silicium, titane, zirconium, hafnium, aluminium, tantale, étain, terres rares telles que europium, cérium, lanthane et gadolinium, et les oxydes mixtes de ceux-ci.

14. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le réseau
15 mésoporeux présente une structure organisée avec un motif de répétition.

15. Matériau selon la revendication 14, dans lequel le réseau mésoporeux présente une structure
20 cubique, hexagonale, lamellaire, vermiculaire, vésiculaire ou bicontinue.

16. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la taille des pores est de 1 à 100 nm, de préférence de 1 à 50 nm.

17. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polymère organique est un polymère thermostable.

18. Matériau selon la revendication 17, dans lequel le polymère organique est choisi parmi les
30 polyéthercétones (PEK, PEEK, PEEKK) ; les polysulfones (PSU) ; les polyéthersulfones ; les

polyphényléthersulfones (PPSU) ; les copolymères
styrène/éthylène (SES), styrène/butadiène (SBS),
styrène/isoprène (SIS) ; les polyphénylènes, tels que
les poly(sulfure de phénylène) et les poly(oxyde de
5 phénylène) ; les polyimidazoles, tels que les
polybenzimidazoles (PBI) ; les polyimides (PI) ; les
polyamideimides (PAI) ; les polyanilines ; les
polypyrroles ; les polysulfonamides ; les polypyrazoles,
tels que les polybenzopyrazoles ; les polyoxazoles, tels
10 que les polybenzoxazoles ; les polyéthers, tels que les
poly(oxyde de tétraméthylène) et les poly(oxyde
d'hexaméthylène) ; les poly(acide (méth)acryliques) ;
les polyacrylamides ; les polyvinyliques, tels que les
poly(esters de vinyle), par exemple les
15 polyvinylacétates, les polyvinylformates, les
polyvinylpropionates, les polyvinylaurates, les
polyvinylpalmitates, les polyvinylstéarates, les
polyvinyltriméthylacétate, les polyvinylchloroacétates,
les polyvinyl trichloroacétates, les polyvinyl
20 trifluoroacétates, les polyvinylbenzoates les
polyvinylpivalates, les polyvinylalcools ; les résines
acétales, telles que les polyvinylbutyrales ; les
polyvinylpyridines ; les polyvinylpyrrolidones ; les
polyoléfines, telles que les polyéthylènes, les
25 polypropylènes, les polyisobutylènes ; les poly(oxyde de
styrène) ; les résines fluorées et les
polyperfluorocarbonés, tels que les
polytétrafluoroéthylènes (PTFE) ; les poly(fluorure de
vinylidènes) (PVDF) ; les polychlorotrifluoroéthylènes
30 (PCTFE) ; les polyhexafluoropropènes (HFP) ; les
perfluoroalcoxydes (PFA) ; les polyphosphazènes ; les

B 14261.3/PA

50

élastomères siliconés ; les copolymères séquencés comprenant au moins une séquence constituée par un polymère choisi parmi les polymères ci-dessus.

19. Matériau selon l'une quelconque des
5 revendications 2 à 18, dans lequel l'agent tensioactif est choisi parmi : les surfactants, tels que les sels d'alkyltriméthylammonium, d'alkylphosphates et d'alkylsulfonates ; les acides comme l'acide dibenzoyltartrique, l'acide maléique, les acides gras à
10 chaîne longue ; les bases comme l'urée et les amines à chaîne longue ; les phospholipides ; les copolymères doublement hydrophiles dont l'amphiphilie est générée in situ par interaction avec un substrat ; les copolymères multiblocs amphiphiles comportant au moins un bloc
15 hydrophobe associé à au moins un bloc hydrophile.

20. Membrane comprenant le matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, éventuellement déposé sur un support.

21. Electrode comprenant le matériau selon
20 l'une quelconque des revendications 1 à 19.

22. Pile à combustible comprenant au moins une membrane selon la revendication 20 et/ou une électrode selon la revendication 21.

23. Procédé de préparation du matériau selon
25 l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel on réalise les étapes suivantes :

a) - on prépare une solution, dans un solvant, d'un précurseur minéral A destiné à constituer la phase minérale mésoporeuse, et éventuellement on
30 l'hydrolyse et on la laisse mûrir ;

B 14261.3/PA

51

b) on prépare une solution dans un solvant, d'un agent tensioactif D, texturant de la phase minérale mésoporeuse ;

5 c) - on prépare une solution dans un solvant, d'un polymère organique E ;

d) - on ajoute, à l'issue des étapes a), b) et c), la solution d'agent texturant D à la solution de polymère organique E et on homogénéise, puis on ajoute sous agitation au mélange des solutions d'agent
10 tensioactif D et de polymère organique E obtenu la solution de précurseur minéral A ; ou bien

on ajoute la solution de précurseur A à la solution d'agent tensioactif D et on homogénéise, puis on ajoute sous agitation la solution de polymère
15 organique E ; ou bien

on ajoute la solution de précurseur A à la solution de polymère organique E et on homogénéise, puis on ajoute sous agitation la solution d'agent tensioactif
20 D ;

20 moyennant quoi, on obtient une solution hybride organique-inorganique ;

et on laisse éventuellement mûrir la solution hybride organique-inorganique ainsi obtenue ;

e) - on dépose ou on imprègne la solution
25 hybride organique-inorganique sur un support ;

f) - on réalise une évaporation des solvants dans des conditions contrôlées de pression, de température et d'humidité ;

g) - on effectue un traitement thermique
30 pour réaliser une consolidation du matériau déposé ou imprégné ;

B 14261.3/PA

52

h) - on élimine éventuellement, totalement ou partiellement, le tensioactif D ;

i) - on sépare ou on élimine éventuellement le support.

5 24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel on ajoute en outre un agent chélatant B à la solution de précurseur minéral A.

10 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 24, dans lequel on ajoute en outre à la solution de précurseur minéral A, un composé C, porteur, d'une part, de fonctions conductrices et/ou hydrophiles et/ou de fonctions précurseurs de fonctions conductrices et/ou hydrophiles, et, d'autre part, de fonctions susceptibles de se lier à la surface des pores
15 du réseau mésoporeux.

20 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, dans lequel le procédé comprend en outre une étape finale de traitement pour libérer ou générer des fonctions conductrices et/ou hydrophiles sur la surface des pores du matériau.

25 27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, dans lequel on laisse mûrir la solution A à une température de 0°C à 300°C, de préférence de 20°C à 200°C ; à une pression de 100 Pa à $5 \cdot 10^6$ Pa, de préférence de 1 000 Pa à $2 \cdot 10^5$ Pa ; pendant une durée de quelques minutes à quelques jours, de préférence d'une heure à une semaine.

30 28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, dans lequel on laisse mûrir la solution hybride organique-inorganique obtenue dans l'étape d) à une température de 0 à 300°C, de préférence

B 14261.3/PA

53

de 20°C à 200°C ; à une pression de 100 Pa à $5 \cdot 10^6$ Pa, de préférence de 1 000 Pa à $2 \cdot 10^5$ Pa ; pendant une durée de quelques minutes à quelques jours, de préférence d'une heure à une semaine.

5 29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, dans lequel on évapore les solvants à une température de 0 à 300°C, de préférence de 10°C à 160°C ; à une humidité relative (HR) de 0 à 100 %, de préférence de 20 à 95 %.

10 30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 29, dans lequel, dans l'étape e), le dépôt ou l'imprégnation de la solution hybride organique-inorganique sur un support est réalisé par un procédé choisi parmi le procédé de dépôt par enduction centrifuge dit « spin-coating », le procédé de dépôt par trempage-retrait dit « dip-coating », le procédé de dépôt par enduction laminaire dit « meniscus-coating », le procédé de dépôt par pulvérisation dit « spray-coating », le procédé de dépôt par coulée et le procédé
15
20 de dépôt par évaporation.